

10/562098

PCT/JP2004/009276

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11.8.2004

REC'D 30 SEP 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   6 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 1 8 0 4 7 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 1 8 0 4 7 0 ]

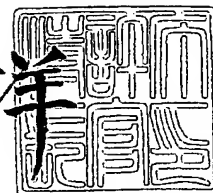
出   願   人      シーメット株式会社  
Applicant(s):      サンアプロ株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   9 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 3 5 6 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA0832

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜 2 丁目 5 番 5 号 シーメツ  
ト株式会社内

【氏名】 伊藤 隆

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜 2 丁目 5 番 5 号 シーメツ  
ト株式会社内

【氏名】 萩原 恒夫

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 サンアプロ株式会  
社内

【氏名】 木村 秀基

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 サンアプロ株式会  
社内

【氏名】 伊達 雅志

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 サンアプロ株式会  
社内

【氏名】 山元 二郎

【特許出願人】

【識別番号】 391064429

【氏名又は名称】 シーメツト株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000106139

【氏名又は名称】 サンアプロ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093377

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻 良子

【選任した代理人】

【識別番号】 100108235

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻 邦夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025287

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

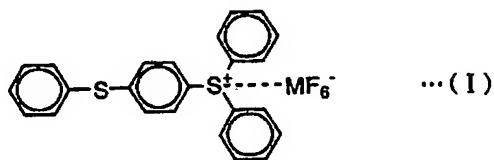
【書類名】 明細書

【発明の名称】 安定性の向上した活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤および活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物であって、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤が、純度 80% 以上の下記の式 (I) ;

【化 1】



(式中、Mはアンチモン原子またはリン原子であり、-----で示される破線はイオン性結合を示す。)

で表される化合物からなることを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 2】 上記の式 (I) で表される化合物の純度が 90% 以上である請求項 1 に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 3】 上記の式 (I) で表される化合物の純度が 95% 以上である請求項 1 または 2 に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 4】 上記の式 (I) で表される化合物における M がアンチモン原子である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 5】 カチオン重合性有機化合物が、エポキシ基を有する化合物の少なくとも 1 種以上からなる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 6】 ラジカル重合性有機化合物が、(メタ) アクリル基を有する化合物の少なくとも 1 種以上からなる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光学

的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 7】 カチオン重合性有機化合物の質量に対して、オキセタン化合物を 1～30 質量%の割合で含有する請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項 8】 カチオン重合性有機化合物の質量に対して、ポリアルキレンエーテル系化合物を 1～30 質量%の割合で含有する請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物に関する。より詳細には、本発明は、保存安定性および経時安定性に優れていて、高温下で長期間保存した場合にも粘度の上昇が少なく、それにも拘わらず光などの活性エネルギー線による硬化感度が高く、活性エネルギー線の照射により、寸法精度、造形精度、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れる光学的立体造形物を、高い造形速度で生産性良く製造することのできる活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、三次元 CAD に入力されたデータに基づいて液状の光硬化性樹脂組成物を立体的に光学造形する方法が、金型などを作製することなく目的とする立体造形物を良好な寸法精度で製造し得ることから、広く採用されるようになっている（例えば特許文献 1～6 を参照）。

代表的な光学的立体造形技術（以下光学的立体造形を「光造形」ということがある）としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂の液面に所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定の厚みを硬化させ、ついで該硬化層の上に 1 層分の液状樹脂を供給した後、同様に紫外線レーザーを前記と同様に照射して硬化させ、このような硬化層を得る積層操作を繰り返すことによって立体造形物を得る方法を挙げることができる。こ

の光造形方法は、形はかなり複雑な造形物をも容易に且つ比較的短時間に製造できることから、現在広く採用されている。

#### 【0003】

光造形に用いる樹脂または樹脂組成物に対しては、活性エネルギー線による硬化感度が高いこと、造形物の解像度が良く造形精度に優れていること、硬化時の体積収縮率が小さいこと、硬化物の力学的特性が優れていること、自己接着性が良いこと、酸素雰囲気下での硬化特性が良いこと、低粘度であること、耐水性や耐湿性に優れており、経時的に水分や湿分の吸収が少なく寸法安定性に優れていることなどの種々の特性が要求される。

#### 【0004】

光造形用の光硬化性樹脂組成物としては、従来、ラジカル重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物、カチオン重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物、ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物の両方を含む光硬化性樹脂組成物などの種々の光硬化性樹脂組成物が提案されて用いられている。その際に、ラジカル重合性有機化合物としては、例えば（メタ）アクリレート系化合物、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物、ポリエステル（メタ）アクリレート系化合物、ポリエーテル（メタ）アクリレート系化合物、エポキシ（メタ）アクリレート系化合物などが用いられ、またカチオン重合性有機化合物としては、例えば、各種エポキシ化合物、環状アセタール系化合物、チイラン化合物、ビニルエーテル系化合物、ラクトン類などが用いられている。

#### 【0005】

上記した重合性化合物のうちで、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物では、系内に存在する光カチオン重合開始剤が光照射によりカチオン種を生成し、それが連鎖的にカチオン重合性有機化合物に関与し、カチオン重合性有機化合物が開環して反応が進む。エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物をベースとする光硬化性樹脂組成物を用いると、一般に、ラジカル重合性有機化合物をベースとする光硬化性樹脂組成物を用いた場合に比べて、得られる光硬化物の収縮率が小さく、寸法精度の良い造形物が得られる。

## 【0006】

その一方で、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物をベースとする光硬化性樹脂組成物は、光を照射した際の反応速度が遅いため、造形に時間がかかりすぎるのが指摘されている。そこで、反応速度を上げるために、カチオン重合性有機化合物と共に（メタ）アクリレート化合物のようなラジカル重合性有機化合物を含有させた光硬化性樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献7を参照）。カチオン重合性有機化合物と共にラジカル重合性有機化合物を含むそのような光硬化性樹脂組成物を用いる場合は、光硬化時間を短縮しながら、寸法精度の良い造形物を得ることができ、そのような系は現在“ハイブリットタイプ”と称されている。

## 【0007】

しかしながら、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物は、保存安定性および経時安定性が十分ではなく、保存中に粘度上昇を生ずることがあり、特に高温下では短時間のうちの粘度が急激に上昇して流動性を失い、もはや光造形などに使用不能になり易い。そのため、温度の高い地域や夏期には、カチオン重合性有機化合物を含有する該光硬化性樹脂組成物を冷蔵して運搬したり、冷所に保存する必要がある、取扱性やコストなどの面で問題となっている。そのことは、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の両方を含有する光硬化性樹脂組成物においても例外ではない。

## 【0008】

カチオン重合性有機化合物を含有する光硬化性樹脂組成物の保存安定性を向上させるために、芳香族3級アミンなどを添加することが提案されている（特許文献8を参照）。しかし、芳香族3級アミンなどの添加によって光硬化性樹脂組成物の保存安定性は向上するものの、光を照射して硬化させる際の感度が低下するなどの二次的な悪影響が生じがちで、十分に満足のゆく解決策にはなっていない。

。

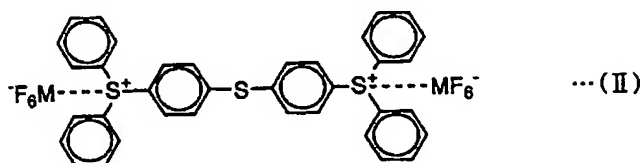
## 【0009】

また、カチオン重合性有機化合物を光重合させるための光カチオン重合開始剤

として、オニウム塩を用いることが公知であり、例えば、第VII a 族元素の芳香族スルホニウム塩（特許文献 9 を参照）、VI a 族元素の芳香族オニウム塩（特許文献 10 を参照）、第 V a 族元素の芳香族オニウム塩（特許文献 11 を参照）などよりなる光カチオン重合開始剤が知られている。しかし、いずれの場合も、光硬化性樹脂組成物の保存安定性の改善については何ら考慮されていない。特に、カチオン重合性有機化合物の光重合開始剤においては、下記の式 (II)；

【0010】

【化2】



(式中、Mはアンチモン原子またはリン原子であり、-----で示される破線はイオン性結合を示す。)

で表されるビススルホニウム塩を50質量%以上の割合で多量に含み、該ビススルホニウム塩を主体とするカチオン重合開始剤が従来から市販され使用されている。ビススルホニウム塩を主体とする前記従来のカチオン重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物は、光硬化感度には優れるものの、保存安定性および経時安定性に劣っており、保存中に粘度が上昇し易く、特に高温下では短時間のうちの粘度が急激に上昇して流動性を失い、光造形などに使用することが困難になり易いものであった。

【0011】

【特許文献1】

特開昭56-144478号公報

【特許文献2】

特開昭60-247515号公報

【特許文献3】



特開昭 62-35966 号公報

【特許文献 4】

特開平 2-113925 号公報

【特許文献 5】

特開平 2-153722 号公報

【特許文献 6】

特開平 3-41126 号公報

【特許文献 7】

特公平 7-103218 号公報

【特許文献 8】

米国特許第 6, 350, 403 号明細書

【特許文献 9】

特公昭 52-14277 号公報

【特許文献 10】

特公昭 52-14278 号公報

【特許文献 11】

特公昭 52-14279 号公報

【特許文献 12】

特開 2002-241363 号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物を含有する活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物において、その保存時や流通時などのような非使用時の保存安定性および経時安定性に優れていて、長期間保存しても粘度の上昇がないかまたは粘度が上昇が少なく、特に高温下に長期保存しても粘度の上昇が低くて、光造形に使用可能な流動状態を長期にわたって維持することのできる活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物を提供することである。

そして、本発明の目的は、上記した良好な保存安定性および経時安定性を有し

ながら、その一方で活性エネルギー線による硬化感度に優れていて、活性エネルギー線を照射したときに速やかに硬化して、解像度、造形精度、寸法精度、力学的特性、外観などに優れる立体造形物を、速い造形速度で生産性良く製造することのできる活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物を提供することである。

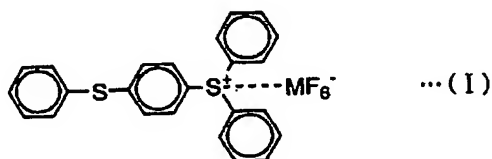
【0013】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決すべく本発明者らは鋭意検討を重ねてきた。その結果、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤および活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物において、カチオン重合開始剤として、純度が80%以上、好適には90%以上である高い純度を有する下記の式(I)；

【0014】

【化3】



(式中、Mはアンチモン原子またはリン原子であり、-----で示される破線はイオン性結合を示す。)

で表される特定のモノスルホニウム塩を用いると、前記した光学的立体造形用樹脂組成物の保存安定性、経時安定性が改善され、特に高温下で長期保存した場合にも粘度の上昇が少なく、流動性を保持していて、光学的立体造形に有効に使用できる組成物が得られることを見出した。しかも、高純度の上記式(I)で表される化合物を活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として含有する前記した光学的立体造形用樹脂組成物は、活性エネルギー線を照射した際の硬化感度の低下がなく、該組成物を用いて光学的立体造形を行ったときに、解像度、造形精

度、寸法精度、力学的特性、外観などに優れる光造形物を、高い造形速度で生産性良く製造できることを見出した。

#### 【0015】

また、本発明者らは、高純度の前記式 (I) で表される化合物を活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として配合した前記光学的立体造形用樹脂組成物中に、オキセタンモノアルコール化合物および／またはポリオキセタンなどのオキセタン基を有する化合物を添加すると、その保存安定性、経時安定性を良好に保ちながら、活性エネルギー線に対する硬化感度を一層向上させることができ、活性エネルギー線を照射したときに目的とする光学的立体造形物をより短縮された造形時間で製造することができること、しかも光造形時の寸法精度が一層向上することを見出した。

さらに、本発明者らは、高純度の前記式 (I) で表される化合物を活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として配合した前記光学的立体造形用樹脂組成物中に、ポリアルキレンエーテル系化合物を添加すると、耐衝撃性などの物性に一層優れる立体造形物が得られることを見出し、それらの種々の知見に基づいて本発明を完成した。

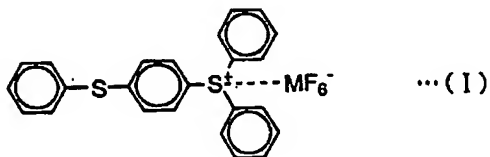
#### 【0016】

すなわち、本発明は、

(1) カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤および活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性の光学的立体造形用樹脂組成物であって、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤が、純度 80% 以上の下記の式 (I) ;

#### 【0017】

#### 【化 4】



(式中、Mはアンチモン原子またはリン原子であり、-----で示される破線はイオン性結合を示す。)  
で表される化合物からなることを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物である。

。

#### 【0018】

そして、本発明は、

- (2) 上記の式(I)で表される化合物の純度が90%以上である前記(1)の光学的立体造形用樹脂組成物；
  - (3) 上記の式(I)で表される化合物の純度が95%以上である前記(1)または(2)の光学的立体造形用樹脂組成物；
  - (4) 上記の式(I)で表される化合物におけるMがアンチモン原子である前記(1)～(3)のいずれかの光学的立体造形用樹脂組成物；
  - (5) カチオン重合性有機化合物がエポキシ基を有する化合物の少なくとも1種以上からなる前記(1)～(4)のいずれかの光学的立体造形用樹脂組成物；および、
  - (6) ラジカル重合性有機化合物が、(メタ)アクリル基を有する化合物の少なくとも1種以上からなる前記(1)～(5)のいずれかの光学的立体造形用樹脂組成物；
- である。

#### 【0019】

さらに、本発明は、

- (7) カチオン重合性有機化合物の質量に対して、オキセタン化合物を1～30質量%の割合で含有する前記(1)～(6)のいずれかの光学的立体造形用樹脂組成物；および、
  - (8) カチオン重合性有機化合物の質量に対して、ポリアルキレンエーテル系化合物を1～30質量%の割合で含有する前記(1)～(7)のいずれかの光学的立体造形用樹脂組成物；
- である。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、活性エネルギー線を照射したときに硬化して立体造形物を形成する樹脂組成物であり、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤および活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤を含有する。

ここで、本明細書でいう「活性エネルギー線」とは、紫外線、電子線、X線、放射線などのような、光学的立体造形用樹脂組成物を硬化させ得るエネルギー線をいい、したがって本発明の光学的立体造形用樹脂組成物とは、前記した活性エネルギー線の1種または2種以上を照射することによって硬化する立体造形用の樹脂組成物をいう。

## 【0021】

本発明の光学的立体造形用樹脂組成物（以下「光造形用樹脂組成物」という）では、前記活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤（以下単に「カチオン重合開始剤」ということがある）として上記の式（I）で表される化合物を使用する。本発明でカチオン重合開始剤として用いる化合物（I）は、活性エネルギー線を照射したときにルイス酸を放出するオニウム塩の一種である。

上記のように、式（I）において、Mはアンチモン原子またはリン原子を示し、また-----で示される破線はイオン性結合を表わす。化合物（I）の具体的な化学名は、（4-フェニルチオフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（Mがアンチモン原子のもの）、および（4-フェニルチオフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート（Mがリン原子のもの）であり、本発明ではこれらの化合物のうち的一方のみを用いてもよいし、両者を併用してもよい。これらの化合物のうちでも、Mがアンチモン原子である（4-フェニルチオフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートが、保存安定性および経時安定性により優れ、しかも活性エネルギー線を照射したときに硬化速度のより速い光造形用樹脂組成物を与える点からより好ましく用いられる。

## 【0022】

本発明では、化合物（I）として、純度が80%以上のものを使用することが必要である。カチオン重合開始剤として化合物（I）を使用する場合であっても、その純度が80%未満であると、それを添加してなる光造形用樹脂組成物の保存安定性、経時安定性が低下して、保存時や流通時などに粘度が上昇して光造形に適さないものになる。

本発明の光造形用樹脂組成物では、その保存安定性、経時安定性などの点から、純度が90%以上の化合物（I）を用いることが好ましく、純度が95%以上の化合物（I）を用いることがより好ましく、純度が97%以上の化合物（I）を用いることが更に好ましい。

## 【0023】

ここで、本発明でいう「化合物（I）の純度（%）が80%以上」とは、カチオン重合開始剤として用いる化合物（I）において、そこに含まれる不純物を除いた後の純品の化合物（I）の割合が80%以上であることをいう。化合物（I）に含まれる不純物としては、化合物（I）の製造に用いた残存原料成分、化合物（I）の製造に際して一緒に副生した副生物などを挙げることができる。化合物（I）の保存安定性や取り扱い性の向上や、化合物（I）を光造形用樹脂組成物中に均一に混合するなどの目的で、化合物（I）を例えばプロピレンカーボネートやその他の溶媒に溶解したり分散させた形態で用いることが多いが、その場合の溶媒は不純物の範疇には含めない。

## 【0024】

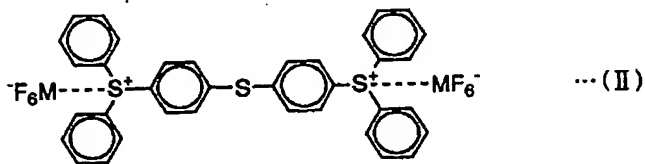
純度が80%以上、特に90%以上である化合物（I）、およびその製法は既に知られている（例えば本発明者らによる特許文献12を参照）。純度が80%以上、特に90%以上である化合物（I）は、前記した特許文献12に記載された方法などによって円滑に製造することができるが、本発明で用いる純度80%以上の化合物（I）の製法は特に制限されず、純度が80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、更に好ましくは97%以上の化合物（I）であれば、いずれの方法で製造したものであってもよい。

## 【0025】

化合物 (I) 中に不純物として含まれる残存原料成分の種類や副生物の種類などは、化合物 (I) の製法などに応じて異なるが、化合物 (I) の製造時に、下記の式 (II) ;

【0026】

【化5】



(式中、Mはアンチモン原子またはリン原子であり、-----で示される破線はイオン性結合を示す。)

で表される化合物 (ビススルホニウム塩) が同時に生成することが多く、そのため化合物 (I) 中に前記の式 (II) で表される化合物 [以下「化合物 (II)」とすることがある] が含まれることが多い。化合物 (II) の具体的な化学名は、ビスー [4- (ジフェニルスルフォニオ) フェニル] スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート (Mがアンチモン原子のもの) およびビスー [4- (ジフェニルスルフォニオ) フェニル] スルフィドビスヘキサフルオロフォスフェート (Mがリン原子のもの) である。

【0027】

しかしながら、本発明の光造形用樹脂組成物の保存安定性および経時安定性の点から、本発明で用いる化合物 (I) では、上記した化合物 (II) およびその他の不純物の合計含量が20質量%以下であることが必要であり、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましい。

上記したように、カチオン重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物などにおいては、従来、化合物 (II) を主体とするカチオン重合開始剤が用いられてきたが、本発明の光造形用樹脂組成物でカチオン重合開始剤として用いる化合物 (

I) は、化合物 (II) を殆ど含んでいないか、または含んでいてもその含有量が極めて僅かであり、かかる点で化合物 (II) を主体とするカチオン重合開始剤を用いていた従来技術と大きく異なる。

#### 【0028】

本発明の光造形用樹脂組成物は、カチオン重合開始剤として、純度が80%以上の化合物 (I) を、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の合計質量に対して、1～10質量%の割合で含有していることが好ましく、2～6質量%の割合で含有していることがより好ましい。

化合物 (I) は一般に固形状を呈し、そのままでは光造形用樹脂組成物中に均一に混合しにくいので、化合物 (I) の配合に当たっては溶媒に溶解して溶液状にして配合することが好ましい。その際の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどを挙げることができ、そのうちでもプロピレンカーボネートが、沸点が高く、揮発しにくいため、安定性の点および臭わない点から好ましく用いられる。

また、本発明の光造形用樹脂組成物は、反応速度を向上させる目的で、前記したカチオン重合開始剤と共に、必要に応じて光増感剤、例えばジプトキシアントラセンなどのジアルコキシアントラセン、チオキサントンなどを含有していてもよい。

#### 【0029】

本発明の光造形用樹脂組成物では、カチオン重合性有機化合物として、前記したカチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに、カチオン重合反応および／またはカチオン架橋反応を生ずる有機化合物であればいずれの化合物も使用できる。

本発明で用い得るカチオン重合性有機化合物の代表例としては、エポキシ基を有する化合物、環状エーテル化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができ、これらのカチオン重合性有機化合物は単独で使用しても、または2種以上を併用してもよい。

#### 【0030】



本発明で用い得るカチオン重合性有機化合物の具体例としては、

(1) 脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、芳香族エポキシ樹脂などのエポキシ化合物；

(2) トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキシタン、3, 3-ジクロロメチルオキシタン、3-メチル-3-フェノキシメチルオキシタン、1, 4-ピス〔(3-エチル-3-オキシエタニルメトキシ)メチル〕ベンゼンなどのオキシタン化合物、テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキシラン化合物、トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタンのような環状エーテルまたは環状アセタール化合物；

(3)  $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状ラクトン化合物；

(4) エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等のチイラン化合物；

(5) 1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタンのようなチエタン化合物；

(6) エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル(3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；

(7) エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物；

(8) ビニルシクロヘキサン、イソプチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物；

などを挙げることができる。

#### 【0031】

上記した中でも、本発明では、カチオン重合性有機化合物として、エポキシ基を有する化合物が好ましく用いられ、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物がより好ましく用いられる。特に、本発明では、カチオン重合性有機化合物として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環式ポリエポキシ化合物が好ましく用いられ、カチオン重合性有機化合物の30～99質量%、特に50～90質量%が前記脂環族ポリエポキシ化合物からなることが好ましい。カチオン重合性有機化合物として該脂環族ポリエポキシ化合物を30～9

9質量%、特に50～90質量%の割合で含むものを用いると、本発明の光造形用樹脂組成物のカチオン重合速度、厚膜硬化性、解像度、紫外線透過性などが一層良好になり、しかも光造形用樹脂組成物の粘度が低くなって光造形時の活性エネルギー線硬化操作が円滑に行われるようになり、さらに得られる硬化物（光造形物）の体積収縮率が一層小さくなる。

#### 【0032】

カチオン重合性有機化合物として好ましく用いられる前記した脂環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いはシクロヘキセンまたはシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物などを挙げることができる。より具体的には、脂環族エポキシ樹脂として、例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジオキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどを挙げることができる。

#### 【0033】

また、カチオン重合性有機化合物として用い得る上記した脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマ

ーなどを挙げることができる。より具体的には、例えば、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジエステルのなどを挙げることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。

#### 【0034】

また、カチオン重合性有機化合物として用い得る上記した芳香族エポキシ樹脂としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価または多価フェノールのモノまたはポリグリシジルエーテル、フェノールアルキレンオキサイド付加体のモノまたはポリグリシジルエーテルを挙げることができる。具体的には、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールFのモノまたはジグリシジルエーテル、ビスフェノールAやビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって得られる、ジエポキシ化合物以外のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

#### 【0035】

本発明では、カチオン重合性有機化合物として、上記したエポキシ化合物の1種または2種以上を用いることができ、上述のように、特に、カチオン重合性有機化合物(a)の全質量に基づいて、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する

ポリエポキシ化合物を30質量%以上の割合で含むエポキシ化合物が好ましく用いられる。

#### 【0036】

本発明の光造形用樹脂組成物で用いるラジカル重合性有機化合物は、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤〔以下単に「ラジカル重合開始剤」ということがある〕の存在下に、紫外線やその他の活性エネルギー線を照射したときにラジカル重合および／または架橋する有機化合物のいずれもが使用できる。ラジカル重合性有機化合物の代表例としては、(メタ)アクリレート系化合物、不飽和ポリエステル化合物、アリルウレタン系化合物、ポリチオール化合物などを挙げることができ、これらのラジカル重合性有機化合物は単独で使用しても、または2種以上を併用してもよい。そのうちでも、本発明ではラジカル重合性有機化合物として、1分子中に少なくとも1個以上の(メタ)アクリル基を有するアクリル系化合物が好ましく用いられ、具体例としては、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

#### 【0037】

上記したエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物および／または脂肪族エポキシ化合物と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物を挙げることができる。前記した(メタ)アクリレート系反応生成物のうちでも、芳香族エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物が好ましく用いられ、具体例としては、ビスフェノールAやビスフェノールSなどのビスフェノール化合物またはそのアルキレンオキシド付加物とエピクロルヒドリンなどのエポキシ化剤との反応によって得られるグリシジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレート、エポキシノボラック樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリレート系反応生成物などを挙げることができる。

#### 【0038】

また、上記したアルコール類の(メタ)アクリル酸エステルとしては、分子中に少なくとも1個の水酸基をもつ芳香族アルコール、脂肪族アルコール、脂環族アルコールおよび/またはそれらのアルキレンオキサイド付加体と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレートを挙げることができる。より具体的には、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、前記したジオール、トリオール、テトラオール、ヘキサオールなどの多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。そのうちでも、アルコール類の(メタ)アクリレートとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸との反応により得られる1分子中に2個以上の(メタ)アクリル基を有する(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。また、前記した(メタ)アクリレート化合物のうちで、メタアクリレート化合物よりも、アクリレート化合物が重合速度の点から好ましく用いられる。

#### 【0039】

また、上記したウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとイソシアネート化合物を反応させて得られる(メタ)アクリレートを挙げることができる。前記水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、脂肪族2価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、具体例

としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。また、前記イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのような1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。

#### 【0040】

さらに、上記したポリエステル（メタ）アクリレートとしては、水酸基含有ポリエステルと（メタ）アクリル酸との反応により得られるポリエステル（メタ）アクリレートを挙げることができる。また、上記したポリエーテル（メタ）アクリレートとしては、水酸基含有ポリエーテルとアクリル酸との反応により得られるポリエーテルアクリレートを挙げることができる。

#### 【0041】

本発明の光造形用樹脂組成物では、ラジカル重合開始剤として、活性エネルギー線を照射したときにラジカル重合性有機化合物のラジカル重合を開始させ得る重合開始剤のいずれもが使用でき、例えば、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾインまたはそのアルキルエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などを挙げることができる。

具体的には、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどを挙げることができる。

また、アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノンなどを挙げることができる。

#### 【0042】

そして、ベンゾイン系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチ

ルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインノルマルブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどを挙げることができる。

また、ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンなどを挙げることができる。

そして、チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどを挙げることができる。

本発明では、1種または2種以上のラジカル重合開始剤を所望の性能に応じて配合して使用することができる。

#### 【0043】

本発明の光造形用樹脂組成物におけるラジカル重合開始剤の含有量は、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の合計質量に対して、0.5～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがより好ましい。

#### 【0044】

本発明の光造形用樹脂組成物は、組成物の粘度、反応速度、造形速度、得られる立体造形物の寸法精度、力学的特性などの点から、カチオン重合性有機化合物とラジカル重合性有機化合物を、カチオン重合性有機化合物：ラジカル重合性有機化合物＝90：10～30：70の質量比で含有することが好ましく、80：20～40：60の質量比で含有することがより好ましい。

#### 【0045】

本発明の光造形用樹脂組成物は、上記したカチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、カチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤と共に、場合によりオキシタン基を有するオキシタン化合物の1種以上を更に含有していてもよい。本発明の光造形用樹脂組成物がオキシタン化合物を更に含有量する場合は、良好な保存安定性および経時安定性を維持しながら、活性エネルギー線を照射した際には速い硬化速度で、解像度、造形精度、寸法精度、力学的特性、外観

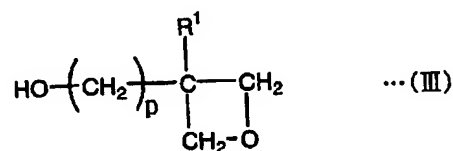
に優れる光造形物を円滑に得ることができる。

## 【0046】

本発明で好ましく用いられるオキセタン基を有する化合物としては、既にカチオン重合性有機化合物の種類について上記(2)で挙げたオキセタン化合物の他に、1分子中にオキセタン基を1個以上有し且つアルコール性水酸基を1個有する化合物、特に下記の式(III)；

## 【0047】

## 【化6】

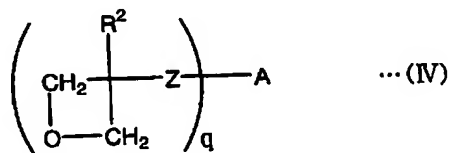


(式中、 $\text{R}^1$ はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 $p$ は1～6の整数を示す。)

で表されるオキセタンモノアルコール化合物；および1分子中にオキセタン基を2個以上有し且つアルコール性水酸基を持たない化合物、特に下記の式(IV)；

## 【0048】

## 【化7】



(式中、 $\text{R}^2$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 $\text{Z}$ は酸素原子または硫黄原子を示し、 $q$ は2以上の整数を示し、 $\text{A}$ は2価以上の有機基を示す。)



のうちの少なくとも 1 種が好ましく用いられる。

#### 【0049】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、オキセタンモノアルコール、特に上記の式 (III) で表されるオキセタンモノアルコール化合物 [以下「オキセタンモノアルコール (III)」ということがある] を含有している場合は、カチオン重合性有機化合物としてエポキシ基を有する化合物を用いた場合にも、活性エネルギー線を照射した際に硬化速度が遅くならず、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れ、しかも寸法精度に優れる光造形物を、高い反応速度および造形速度、良好な造形精度で、生産性良く製造することができる。

#### 【0050】

オキセタンモノアルコール (III) を示す上記の式 (III) において、 $R^1$  の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどの炭素数 1~10 のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、メチルフェニルなどのアリール基、ベンジル、 $\beta$ -フェニルエチル基などのアラルキル基を挙げることができる。そのうちでも、 $R^1$  は、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの低級アルキル基であることが好ましい。また、上記の一般式 (III) において、 $p$  は 1~6 の整数であり、1~4 の整数であることが好ましい。

#### 【0051】

オキセタンモノアルコール化合物 (III) の具体例としては、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ノルマルブチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ベンジルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシブ

チル-3-メチルオキシタンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、入手の容易性などの点から、オキシタンモノアルコール (III) として、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキシタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキシタンが好ましく用いられる。

#### 【0052】

また、本発明の光造形用樹脂組成物が、1分子中にオキシタン基を2個以上有し且つアルコール性水酸基を持たないオキシタン化合物、特に上記の一般式 (IV) で表されるポリオキシタン化合物 [以下「ポリオキシタン (IV)」ということがある] を含有する場合は、得られる光硬化物 (光造形物等) の寸法精度が一層高いものとなる。

#### 【0053】

ポリオキシタン (IV) を示す上記の一般式 (IV) において、 $R^2$  の例としては、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどの炭素数1~10のアルキル基、1個または2個以上のフッ素で置換されたフルオロメチル、フルオロエチル、フルオロプロピル、フルオロブチル、フルオロペンチル、フルオロヘキシルなどの炭素数1~6のフルオロアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、メチルフェニルなどのアリール基、ベンジル、 $\beta$ -フェニルエチルなどのアラルキル基、フリル基を挙げることができる。そのうちでも、 $R^2$  は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの低級アルキル基であることが好ましい。また、 $q$  は2~4の整数であることが好ましい。そして、 $A$  の価数は $q$  の数と同じであり、例えば、炭素数1~12のアルキレン基、フェニレン基、ビスフェノール残基のような2価のアリーレン基、ジオルガノポリシロキシ基、3価または4価の炭化水素基などを挙げることができる。

1分子中に2個以上のオキシタン基をもつ化合物の好適な例としては、1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、1, 4-ビス (3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) ブタンなどを挙げることができる。

#### 【0054】

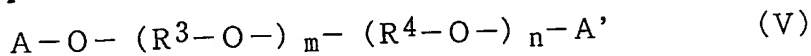
本発明の光造形用樹脂組成物がオキセタン化合物を含有する場合は、オキセタン化合物の含有量（オキセタンモノアルコールとポリオキセタンの両方を含有する場合は両者の合計含有量）は、カチオン重合性有機化合物 100 質量部に対して、0.5～30 質量部であることが好ましく、1～28 質量部であることがより好ましく、1～25 質量部であることが更に好ましい。光造形用樹脂組成物におけるオキセタンモノアルコール化合物（III）の含有量が多すぎると、反応が進み過ぎて分子量の低下を招くため、得られる光造形物の機械的物性が低下し、しかも耐水性、耐湿性、耐熱性などが低下することがある。また、光造形用樹脂組成物におけるポリオキセタン化合物（IV）の含有量が多すぎると、物性の低下を招くことがある。

#### 【0055】

また、本発明の光造形用樹脂組成物は、場合によりポリアルキレンエーテル系化合物を含有することができ、ポリアルキレンエーテル系化合物を含有していると、得られる立体造形物の耐衝撃性などの物性がより向上する。

ポリアルキレンエーテル系化合物としては、特に下記の一般式（V）；

#### 【化8】



[式中、 $R^3$ および $R^4$ は互いに異なる直鎖状または分岐状の炭素数2～10のアルキレン基、 $A$ および $A'$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、フェニル基、アセチル基またはベンゾイル基を示し、 $m$ および $n$ はそれぞれ独立して0または1以上の整数（但し $m$ と $n$ の両方が同時に0にはならない）を示す。]  
で表されるポリアルキレンエーテル系化合物が好ましく用いられる。

#### 【0056】

上記の一般式（V）で表されるポリアルキレンエーテル系化合物〔以下「ポリアルキレンエーテル系化合物（V）」ということがある〕において、 $m$ および $n$ の両方が1以上の整数で且つ $m$ と $n$ の合計が3以上である場合には、オキシアルキレン単位（アルキレンエーテル単位）： $-R^3-O-$ およびオキシアルキン単位（アルキレンエーテル単位）： $-R^4-O-$ はランダム状に結合していてもよいし、ブロック状に結合してもよいし、またはランダム結合とブロック状結合が

混在していてもよい。

【0057】

上記のポリアルキレンエーテル系化合物 (V) において、 $R^3$ および $R^4$ の具体例としては、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基 (テトラメチレン基)、イソブチレン基、 $tert$ -ブチレン基、直鎖状または分岐状のペンチレン基 [例えば $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ など]、直鎖状または分岐状のヘキシレン基 [例えば $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(C_2H_5)CH_2-$ など]、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デカニレン基などを挙げることができる。そのうちでも、 $R^3$ および $R^4$ は、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基 (テトラメチレン基)、 $n$ -ペンチレン基、式： $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ で表される分岐状のペンチレン基、 $n$ -ヘキシレン基、式： $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2CH(C_2H_5)CH_2-$ で表される分岐状のヘキシレン基のいずれかであることが好ましい。

【0058】

また、上記のポリアルキレンエーテル系化合物 (V) において、AおよびA'の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、アセチル基、ベンゾイル基などを挙げることができ、そのうちでもAおよびA'の少なくとも一方、特に両方が水素原子であることが好ましい。AおよびA'の少なくとも一方が水素原子であると、該ポリアルキレンエーテル系化合物を含有する光造形用樹脂組成物に活性エネルギー線を照射して硬化した際に、該ポリアルキレンエーテル系化合物の両端の水酸基がカチオン重合性有機化合物やラジカル重合開始剤などと反応して、ポリアルキレンエーテル系化合物が硬化した樹脂中で結合した状態になり、耐衝撃性などの特性がより向上する。

【0059】

上記のポリアルキレンエーテル系化合物 (V) において、オキシアルキレン単位の繰り返し数を示す $m$ および $n$ は、ポリアルキレンエーテル系化合物の数平均分子量が500~10,000、特に500~5,000の範囲内になるような

数であることが好ましい。

#### 【0060】

上記のポリアルキレンエーテル系化合物 (V) の好適な例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイドブロック共重合体、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム共重合体、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{CH}_2\text{O}-$  (式中  $\text{R}^5$  は低級アルキル基であり、好ましくはメチルまたはエチル基) で表されるアルキル置換基を有するオキシテトラメチレン単位 (アルキル置換基を有するテトラメチレンエーテル単位) が結合したポリエーテル、前記オキシテトラメチレン単位と前記した式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{CH}_2\text{O}-$  (式中  $\text{R}^5$  は低級アルキル基) で表されるアルキル置換基を有するオキシテトラメチレン単位がランダムに結合したポリエーテルなどを挙げることができる。島部は前記したポリアルキレンエーテル系化合物の 1 種または 2 種以上からなっていることができる。そのうちでも、数平均分子量が上記した 500~10,000 の範囲にあるポリテトラメチレングリコールおよび/またはテトラメチレンエーテル単位と式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{CH}_2\text{O}-$  (式中  $\text{R}^5$  は低級アルキル基) で表されるアルキル置換基を有するテトラメチレンエーテル単位がランダムに結合したポリエーテルが好ましく用いられ、その場合には、吸湿性が低くて寸法安定性や物性の安定性に優れる光造形物を得ることができる。

#### 【0061】

本発明の光造形用樹脂組成物がポリアルキレンエーテル系化合物を含有する場合、ポリアルキレンエーテル系化合物の含有量は、光造形用樹脂組成物の全質量に対して 1~30 質量%であることが好ましく、2~20 質量%であることがより好ましい。また、前記含有量を超えない範囲で、同時に 2 種類以上のポリアルキレンエーテル系化合物を含有していてもよい。

#### 【0062】

本発明の光造形用樹脂組成物は、オキセタン化合物とポリアルキレングリコール化合物のいずれか一方のみを含有していてもよいし、両方を含有していてもよいし、またはいずれをも含有していなくてもよい。

本発明の光造形用樹脂組成物が、オキセタン化合物とポリアルキレンエーテル系化合物の両方を含有する場合は、両者の合計含有量が、カチオン重合性有機化合物 100 質量部に対して 1～60 質量部であることが好ましく、2～50 質量部であることがより好ましく、2～40 質量部であることが更に好ましい。

#### 【0063】

本発明の光造形用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、顔料や染料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、充填剤（シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等）、改質用樹脂などの 1 種または 2 種以上を適量含有していてもよい。

#### 【0064】

本発明の光造形用樹脂組成物を用いて光学的に立体造形を行うに当たっては、従来既知の光学的立体造形方法および装置のいずれもが使用できる。好ましく採用され得る光学的立体造形法の代表例としては、液状をなす本発明の光造形用樹脂組成物に所望のパターンを有する硬化層が得られるように活性エネルギー線を選択的に照射して硬化層を形成し、次いでこの硬化層に未硬化の液状光造形用樹脂組成物を供給し、同様に活性エネルギー光線を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層操作を繰り返すことによって最終的に目的とする立体的造形物を得る方法を挙げることができる。その際の活性エネルギー線としては、上述のように、紫外線、電子線、X線、放射線などを挙げることができる。そのうちでも、300～400 nm の波長を有する紫外線が経済的な観点から好ましく用いられ、その際の光源としては、紫外線レーザー（例えば Ar レーザー、He-Cd レーザーなど）、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯などを使用することができる。そのうちでも、レーザー光源が、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮でき、しかも集光性に優れていて高い造形精度を得ることができる点から、好ましく採用される。

#### 【0065】

本発明の光造形用樹脂組成物を用いる応用分野は特に制限されないが、代表的な応用分野としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル、部品の機能性をチェックするためのモデル、鋳型を制作するための樹脂型、金型を制

作するためのベースモデル、試作金型用の直接型などを挙げることができる。特に、光造形用樹脂組成物は、精密な部品のモデルの作製に威力を発揮することができる。より具体的には、例えば、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物などのモデル、母型、加工用などの用途に有効に用いることができる。

#### 【0066】

##### 【実施例】

以下に実施例などによって本発明について具体的に説明するが、本発明は、以下の例によって何ら制約されるものではない。以下の例中、「部」は質量部を意味する。また、以下の例において、光造形用樹脂組成物の粘度は、次のようにして測定した。

#### 【0067】

##### 〔光造形用樹脂組成物の粘度の測定〕

粘度測定用の光造形用樹脂組成物を 25℃の恒温槽に入れて、光造形用樹脂組成物の温度を 25℃に調節した後、B型粘度計（株式会社東京計器製）を用いて測定した。

#### 【0068】

##### 〈製造例1〉

(1) 100mlの反応容器に、ヘキサフルオロアンチモン酸カリウム 5.86g (21.3mmol)、アセトニトリル 10ml を仕込み、攪拌混合した後に、濃硫酸 2.13g (21.3mmol) を仕込み、30分間攪拌した。

この溶液に、ジフェニルスルホキシド 4.05g (20.0mmol) および無水酢酸 5.94g (58.2mmol) を予め均一に溶解しておいた溶液を室温で投入し、次いでジフェニルスルフィド 3.61g (19.4mmol) を滴下し、40℃で2時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、20mlのジクロロメタンと 20mlの水を加えて溶解、洗浄し分液した。有機層をさらに水 10ml で3回洗浄した後、ジクロロメタンとアセトニトリルを溜去して、やや黄みを帯びた固形物 11.3g (収率: 96%) を得た。

#### 【0069】

(2) 上記(1)で得られた固形物を $^{13}\text{C}$ -NMR、IRおよびHPLC分析により分析したところ、(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート[上記の式(I)においてMがアンチモン原子である化合物]からなり、不純物として、原料であるジフェニルスルフィドおよびジフェニルスルホキシド、並びにビス-[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート[上記の式(II)においてMがアンチモン原子ある化合物]を含んでいることが確認された。純度は95%であった。

(3) 上記(1)で得られた固形物に、40mlのエタノールを加えて50℃まで加熱して溶解した後、20℃以下に冷却し結晶化させた。析出物を濾過して分離、乾燥して9.23gの白色粉末(精製物)を得た。純度は98%であった。

#### 【0070】

##### 《実施例1》

(1) 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート1500部、ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテル(新日本理化社製「リカレジンBPO-20E」)500部、2, 2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン(新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-BPE-4」)500部、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業株式会社製「ATM-4P」)400部、ジシクロペンタジエニルジアクリレート(新中村化学工業株式会社製「A-DCP」)300部および3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン300部を混合して20~25℃で約1時間攪拌して、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物およびオキサンモノアルコールを含有する混合物を調製した(混合物の総質量3500部)。

#### 【0071】

(2) また、製造例1で得られた純度98%の(4-チオフェニルフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート[前記の式(I)においてMがアンチモン原子である化合物]100部をプロピレンカーボネート100



部に溶解して光カチオン重合開始剤溶液を調製した。

【0072】

(3) 上記(1)で得られた混合物の全量(3500部)に、紫外線を遮断した環境下に、光ラジカル重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティ・ケミカル社製「イルガキュアー184」)45部、および上記(2)で調製した光カチオン重合開始剤溶液90部を添加し、完全に溶解するまで温度25℃で約1時間混合攪拌して、光造形用樹脂組成物を製造した。この光造形用樹脂組成物の粘度は25℃で300 mPa・sであった。

。

【0073】

(4) 上記(3)で得られた光造形用樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、30日目まで粘度の上昇が殆どなく[30日目の粘度: 316 mPa・s(25℃)]、また50日目における粘度は330 mPa・s(25℃)であり、60日目に多少上昇したが、造形の障害にはならず、問題なく造形することができた。その後、同温度(80℃)で更に加熱を続けたところ、74日目に攪拌不能になった。

【0074】

(5) また、上記(3)で得られた光造形用樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム(帝人製機株式会社製「SOLIFORM500C」)を使用して、半導体レーザー(出力175 mW; 波長355 nm)を、照射エネルギー20~30 mJ/cm<sup>2</sup>の条件下に、スライスピッチ(積層厚み)0.10 mm、1層当たりの平均造形時間2分で光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片を作製した。

【0075】

(6) 上記(5)で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、上記(5)で得られた試験片(立体造形物)の引っ張り特性(引張強度、引張伸度および引張弾性率)および曲げ特性(曲げ強度および曲げ弾性率)をJIS K7113に準じて測定したところ、

下記の表 1 に示すとおりであった。

【0076】

《比較例 1》

(1) 実施例 1 の (1) と同じ操作を行って、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物およびモノヒドロキシオキサンを含有する混合物を調製した (混合物の総質量 3500 部)。

(2) 上記 (1) で得られた混合物の全量 (3500 部) に、光ラジカル重合開始剤として実施例 1 で使用したのと同じ 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 45 部、および市販の光カチオン開始剤であるダウ・ケミカル日本株式会社製「UVI-6974」[ビスー[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートと(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートとの 2:1 (質量比)の混合固形物 100 部をプロピレンカーボネート 100 部に溶解したもの] 90 部を完全に溶解するまで温度 25℃で約 1 時間混合攪拌して、光造形用樹脂組成物を製造した。この光造形用樹脂組成物の粘度は 25℃で 310 mPa・s であった。

【0077】

(3) 上記 (2) で得られた光造形用樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、2 日目に粘度が急激に上昇し (25℃での粘度 8230 mPa・s)、4 日目に攪拌不能になった。

(4) また、上記 (2) で得られた光造形用樹脂組成物を用い、実施例 1 の (5) におけるのと同じ超高速光造形システムを使用して、実施例 1 の (5) と同様にして光学的立体造形を行って、JIS K7113 に準拠したダンベル状試験片 (光造形物) を作製した。

(5) 上記 (4) で得られた試験片の引っ張り特性 (引張強度、引張伸度および引張弾性率) および曲げ特性 (曲げ強度および曲げ弾性率) を JIS K7113 に準じて測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

【0078】

## 《実施例 2》

(1) 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 1, 800 部、2, 2-ビス [4-(アクリロキシジエトキシ) フェニル] プロパン (新中村化学工業株式会社製「NKエステル A-BPE-4」; エチレンオキサイド単位 4 モル付加) 500 部、プロレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学工業株式会社製「ATM-4P」) 300 部、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 300 部およびポリテトラメチレングリコール (数平均分子量 2, 000) 300 部を混合して 20~25℃で約 1 時間攪拌して混合物を調製した (混合物の総質量 3200 部)。

## 【0079】

(2) また、製造例 1 で得られた純度 98% の (4-チオフェニルフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート [前記の式 (I) において M がアンチモン原子である化合物] 100 部をプロピレンカーボネート 100 部に溶解して光カチオン重合開始剤溶液を調製した。

(3) 上記 (1) で得られた混合物に、紫外線を遮断した環境下に、光ラジカル重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・スペシャリティ・ケミカル社製「イルガキュアー 184」) 60 部および上記 (2) で調整した光カチオン重合開始剤溶液 90 部を添加し、完全に溶解するまで温度 25℃で約 1 時間混合攪拌して、光造形用樹脂組成物を製造した。この光造形用樹脂組成物の粘度は 25℃で 368 mPa・s であった。

## 【0080】

(4) 上記 (3) で得られた光造形用樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、30 日目まで粘度の上昇は極めて僅かであり (30 日目の 25℃での粘度 406 mPa・s)、問題なく造形することができた。その後同温度 (80℃) で加熱を続けたところ、70 日目に攪拌不能となった。

(5) また、上記 (3) で得られた光造形用樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム (帝人製機株式会社製「SOLIFORM 500C」) を使用して、

半導体レーザー（出力 175mW；波長 355nm）で、照射エネルギー 20～30mJ/cm<sup>2</sup>の条件下に、スライスピッチ（積層厚み）0.10mm、1層当たりの平均造形時間 2 分で光学的立体造形を行って、JIS K7113 に準拠したダンベル状試験片（光造形物）を作製した。

#### 【0081】

(6) 上記 (5) で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。上記 (5) で得られた試験片の引っ張り特性（引張強度、引張伸度および引張弾性率）および曲げ特性（曲げ強度および曲げ弾性率）を JIS K7113 に準じて測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

#### 【0082】

##### 《比較例 2》

(1) 実施例 2 の (1) と同様に行って、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、オキサンモノアルコールおよびポリテトラメチレングリコールを含有する混合物を調製した（混合物の総質量 3200 部）。

(2) 上記 (1) で得られた混合物の全量（3200 部）に、光ラジカル重合開始剤として実施例 1 で使用したのと同じ 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 45 部、および比較例 1 で使用したのと同じ市販の光カチオン開始剤（ダウ・ケミカル日本株式会社製「UVI-6974」）90 部を完全に溶解するまで温度 25℃で約 1 時間混合攪拌して、光造形用樹脂組成物を製造した。この光造形用樹脂組成物の粘度は 25℃で 396mPa・s であった。

#### 【0083】

(3) 上記 (2) で得られた光造形用樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、2 日目に粘度が急激に上昇し（25℃での粘度 8680mPa・s）、4 日目に攪拌不能になった。

(4) また、上記 (2) で得られた光造形用樹脂組成物を用い、実施例 1 の (5) におけるのと同じ超高速光造形システムを使用して、実施例 1 の (5) と同様にして光学的立体造形を行って、JIS K7113 に準拠したダンベル状試

験片（光造形物）を作製した。

(5) 上記(4)で得られた試験片の引っ張り特性（引張強度、引張伸度および引張弾性率）および曲げ特性（曲げ強度および曲げ弾性率）を J I S K 7 1 1 3 に準じて測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

【0084】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2
【保存安定性 1】 粘度上昇開始日	30 日以上 <sup>1)</sup>	2 日目	30 日以上 <sup>1)</sup>	2 日目
撈拌不能日	74 日目	4 日目	70 日目	4 日目
【機械特性】				
引張強度 (MPa)	61	60	54	45
引張弾性率 (MPa)	2100	2000	1900	1700
引張伸度 (%)	5.4	6.0	11.1	11.9
曲げ強度 (MPa)	73	70	66	66
曲げ弾性率 (MPa)	2770	2500	2120	1990
光硬化物の色	薄黄色透明	薄黄色透明	薄白濁色	薄白濁色
光硬化物の外観	良好	良好	良好	良好

1) 30 日目での粘度上昇は極めて僅か。

【0085】

上記の表 1 の結果にみるように、実施例 1 および 2 では、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、カチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤を含有する光学的立体造形用樹脂組成物において、カチオン重合開始剤として純度が 80 % 以上である（4-チオフェニルフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを用いていることにより、80℃という高温で長期間保存しても粘度の増加が殆どなく、保存安定性に優れており、しかも活性エネルギー線を照射して造形した際には速やかに硬化して、力学的特性、外観、色調に優れる立体造形物を円滑に製造することができた。

【0086】

それに対して、比較例 1 および 2 では、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、カチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤を含有する光学的立体造形用樹脂組成物において、カチオン重合開始剤として、[ビス[4-

(ジフェニルスルホニオ) フェニル] スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートと (4-チオフェニルフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの割合が2:1であって、[ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル] スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートを多量に含む市販のカチオン重合開始剤を用いたことにより、80℃に加熱した際には2日後に粘度が上昇し始め、4日後には攪拌不能なまでに粘度が高くなり、もはや光造形に使用不可能になった。

#### 【0087】

##### 【発明の効果】

エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、カチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤を含有し、且つ該カチオン重合開始剤として純度が80%以上の上記の式(I)で表される化合物(I)を含有してなる本発明の光造形用樹脂組成物は、保存安定性および経時安定性に優れていて、長期間保存しても粘度の上昇がないかまたは粘度の上昇が少なく、特に高温下に長期保存しても粘度の上昇が低くて、光造形に使用可能な流動状態を長期にわたって維持することができる。

本発明の光造形用樹脂組成物は、前記した良好な保存安定性および経時安定性を有しながら、その一方で活性エネルギー線による硬化感度に優れており、そのため光造形に用いて活性エネルギー線を照射したときには、速やかに硬化して、解像度、造形精度、寸法精度、力学的特性、外観などに優れる立体造形物を、速い造形速度で生産性良く製造することができる。

#### 【0088】

また、カチオン重合開始剤として上記の式(I)で表される化合物を含有する上記した本発明の光学的立体造形用樹脂組成物中に、更にオキセタンモノアルコール化合物および／またはポリオキセタンなどのオキセタン基を有する化合物を添加した組成物は、その保存安定性、経時安定性を良好に保ちながら、活性エネルギー線に対する硬化感度が一層向上していて、活性エネルギー線を照射したときに目的とする光学的立体造形物をより短縮された造形時間で製造することができる。

さらに、カチオン重合開始剤として上記の式 (I) で表される化合物を含有する上記した本発明の光学的立体造形用樹脂組成物中に、ポリアルキレンエーテル系化合物を添加した組成物を用いて光造形を行うと、上記した種々の優れた特性に加えて、耐衝撃性などの物性に一層優れる立体造形物を得ることができる。

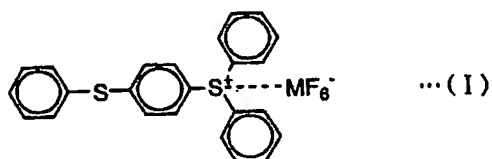
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性及び経時安定性に優れ、長期保存して粘度上昇がなく、一方光による硬化感度が高く、照射により寸法精度、造形精度、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れる光学的立体造形を速い造形速度で生産性良く製造できる光学的立体造形用樹脂組成物の提供。

【解決手段】 カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤及び活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤を含有し、且つ前記活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として、純度80%以上の下記の式(I)；

【化9】



(式中、Mはアンチモン原子またはリン原子であり、-----で示される破線はイオン性結合を示す。)

で表される化合物を含有する光学的立体造形用樹脂組成物。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-180470
受付番号	50301054672
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成15年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 6月25日

次頁無

出証特 2004-3083567

特願 2 0 0 3 - 1 8 0 4 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 1 0 6 4 4 2 9 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

2 0 0 3 年 6 月 1 9 日

住所変更

神奈川県横浜市港北区新横浜 2 丁目 5 番 5 号

シーメット株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 8 0 4 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 0 6 1 3 9 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日  
新規登録  
京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地  
サンアプロ株式会社